Ueber die Einwirkung von Lithium auf Tolan.

Ein Beitrag zur Kenntnis der alkaliorganischen Verbindungen.

Inaugural-Disssertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

OSKAR ZWECKER

aus Alzenau

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Dezember 1930

Tag der Promotion: ~~24. Februar 1931~~

19. Mai 1931

Druck: Doktordruck — Graphisches Institut Paul Funk, Berlin SW 68, Friedrichstr. 231

231

Referenten:

Hofrat Prof. Dr. W. Schlenk
Prof. Dr. Bodenstein

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Theoretischer Teil.

Durch zahlreiche Arbeiten, die hauptsächlich von Schlenk und seinen Mitarbeitern ausgeführt wurden, ist bereits ein umfangreiches Material über die Einwirkung von Natrium auf organische Verbindungen gesammelt worden. Ueber die Einwirkung von Lithium auf organische Verbindungen liegen hingegen noch wenige Erfahrungen vor. Jedoch lassen die bisherigen Ergebnisse erkennen, daß dem Lithium insofern eine gewisse Sonderstellung zukommt, als die Reaktion mit diesem Metall häufig einen komplizierten Verlauf nimmt. So wurde von Schlenk und Bergmann[1]) festgestellt, daß Lithium bei der Einwirkung auf 1,1-Diphenyl 2,2,-dichlor und 2,2-dibrom-aethylen ein alkali-organisches Reaktionsprodukt ergibt, das auch aus Tolan und Lithium erhalten wurde. Diese Tatsache läßt sich offenbar nur so erklären, daß im einen oder anderen Falle eine Phenylwanderung unter dem Einfluß des Lithiums stattfindet. Diese zwar nicht analogielose[2]), aber immerhin sonderbare Reaktion gab Veranlassung zur näheren Untersuchung dieses Falles, mit deren Ausführung mich Herr Hofrat Dr. W. Schlenk beauftragte. Es bestand zunächst die Aufgabe, die Verbindungen aufzusuchen, die aus der genannten alkali-organischen Substanz zu erhalten waren. Dabei konnten die schon vorliegenden Ergebnisse von Schlenk und Bergmann bestätigt werden. Dann war es mein Ziel, die erhaltenen Körper in ihrer Konstitution aufzuklären und eine Deutung der Reaktionsverläufe zu finden. Ueber dieses Ziel hinaus konnte die Arbeit noch neue Beiträge zur Kenntnis der Acetylenbindung erbringen.

Es sollen im folgenden zunächst die ausgeführten Umsetzungen und die erhaltenen Produkte, sowie die experimentell ermittelten Beziehungen beschrieben werden, im zweiten Teil die Versuche zur Konstitutionsaufklärung der von mir isolierten Verbindungen. Zum Schluß sollen dann einige allgemeine Bemerkungen gemacht werden, zu denen die Resultate Anlaß geben.

Wird Tolan mit Lithium in Aether geschüttelt, so entsteht eine braune alkali-organische Suspension. Ihre Hydrolyse mit Alkohol führt infolge Ersatz der Lithiumatome durch Wasserstoff zu einem Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{20}$ vom Fp. 151° der in dem folgenden Schema mit A bezeichnet sei. Die Umsetzung mit benzolischer Jod-

[1]) A. 463, 71 (1928).
[2]) Bergmann und Weiss, A. 480, 61 (1930).

lösung führte zu einem Körper $C_{28}H_{19}J$ vom Fp. 225° (B), mit Quecksilber zu einem Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{18}$ vom Fp. 227° (C), allerdings in sehr geringer Ausbeute.

Bei der Verwendung von Diphenyl-dihalogenaethylenen konnten die gleichen Produkte erhalten werden wie aus Tolan. Außerdem wurde aber von Ottilie Bergmann-Blum manchmal unter nicht angebbaren Bedingungen — wie dies bei Arbeiten auf alkali-organischem Gebiete nicht selten der Fall ist — durch Hydrolyse des alkali-organischen Produktes eine Verbindung $C_{28}H_{22}$ vom Fp. 183° (D) erhalten. Ich konnte diese Verbindung bei meinen Versuchen nie finden. Jedoch stand mir eine gewisse Menge dieses Materials zur Verfügung, das von der Obengenannten mir zur Untersuchung gütigst überlassen wurde.

Neuerliche Lithiumeinwirkung auf den Kohlenwasserstoff A $C_{28}H_{20}$ vom Fp. 151° und darauffolgende Hydrolyse führte zu einem Körper von derselben Zusammensetzung $C_{28}H_{20}$ vom Fp. 192° (E), der in einem Falle direkt aus Tolan[3]) und mehrere Male aus Diphenyl-dihalogenaethylenen durch Lithiumeinwirkung und darauffolgende Hydrolyse erhalten wurde. Er ließ sich ebenso aus der Jodverbindung $C_{28}H_{19}J$ (B) durch Lithiumeinwirkung und Hydrolyse erhalten. Ferner wurde er aus dem Körper C $C_{28}H_{18}$ durch Natriumeinwirkung und Hydrolyse gewonnen.

Das Lithiumeinwirkungsprodukt auf den Kohlenwasserstoff A vom Fp. 151° ergab weiterhin, mit Jod oder Quecksilber vom Metall befreit, den oben schon erwähnten Körper C von der Zusammensetzung $C_{28}H_{18}$ vom Fp. 227°.

Durch Natriumeinwirkung auf den Kohlenwasserstoff A und Hydrolyse wurde eine Substanz $C_{28}H_{22}$ vom Fp. 165° erhalten (F). Der Körper E ließ sich seinerseits mit Lithium in Reaktion bringen. Durch Hydrolyse entstand ein Kohlenwasserstoff vom Fp. 182° (G).

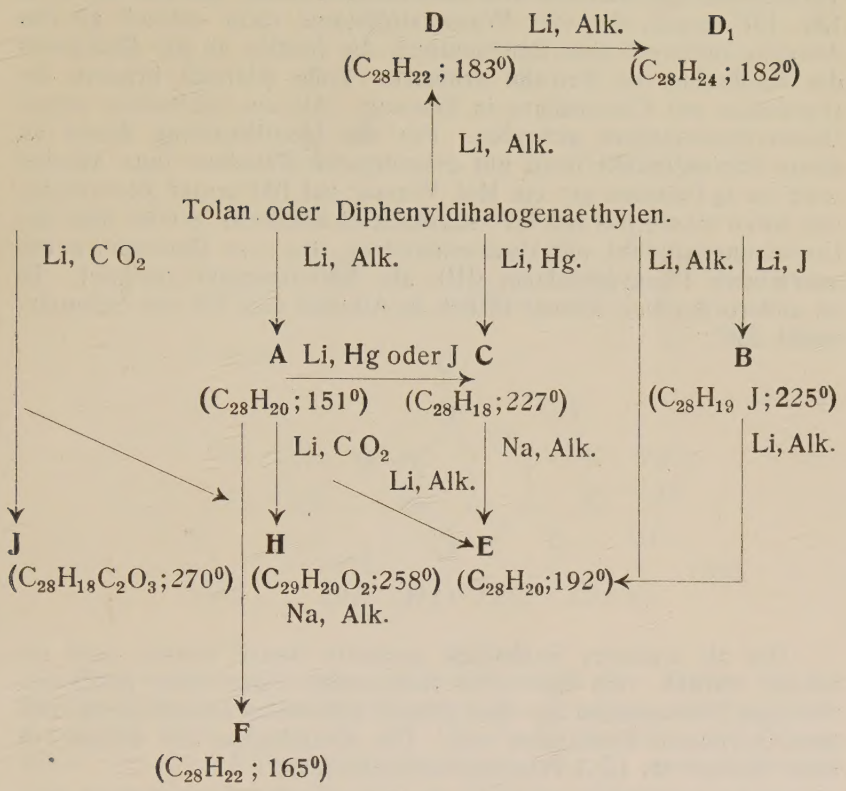
Das alkali-organische Produkt aus Tolan lieferte bei der Umsetzung mit Kohlensäure zwei Körper, eine Mono-carbonsäure vom Fp. 258° (unter Zersetzung) und der Summenformel $C_{28}H_{19}C\,O_2H$ (H) und ein Dicarbonsäureanhydrid vom Fp. 270° $C_{28}H_{18}C_2O_3$ (J). Das alkali-organische Produkt aus A ergab lediglich die Mono-carbonsäure (H).

Die angegebenen Resultate sind in der folgenden Uebersicht schematisch zusammengestellt. (Siehe Tabelle 1.)

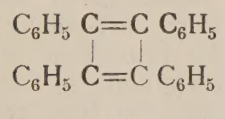
Meine Versuche zur Aufklärung der beschriebenen Substanzen begann ich am Kohlenwasserstoff A $C_{28}H_{20}$ vom Fp. 151°. Die naheliegende Annahme, daß zwei Moleküle Tolan $C_{14}H_{10}$ zum Cyclotetraphenylbutadien (I) zusammengetreten seien, wurde schon von Schlenk und Bergmann abgelehnt[4]), da der Körper sich durch Palla-

[3]) Schlenk und Bergmann, A. 463, 78 (1928).
[4]) A. 463, 72 (1928).

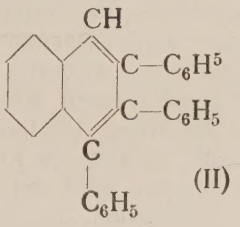
Tabelle 1.



dium und Wasserstoff nicht reduzieren ließ und auch die anderen mit ihm ausgeführten Reaktionen auf Grund dieser Formel keine Erklärung fanden. Schlenk und Bergmann nahmen nun auf Grund einer analogen, schon bekannten Reaktion[5]) an, daß zwei Moleküle Tolan zu 1,2,3-Triphenylnaphtalin (II) zusammengetreten seien.



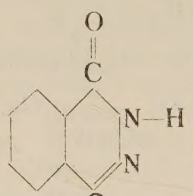
(I)



(II)

[5]) A. 463, 52 (1928).

Diese Vermutung ließ sich zunächst dadurch stützen, daß die Verbindung mit Natrium und Amylalkohol einen Körper vom Fp. 136—137° ergab, der vier Wasserstoffatome mehr enthielt als das Ausgangsmaterial, eine Beobachtung, die fraglos an die Reduktion des Naphtalins zu Tetralin erinnert. Volle Klarheit brachte die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig. Als ein Spaltstück wurde Benzoylbenzoesäure gefunden. Für die Identifizierung dieser an ihrem Schmelzpunkt nicht gut erkennbaren Substanz (aus Alkohol wird sie in Prismen mit ein Mol. Wasser bei 100° unter Zersetzung, aus Xylol wasserfrei bei 127° schmelzend erhalten), erwies sich das Umsetzungsprodukt mit Hydrazinhydrat, das von Rothenburg beschriebene Phenylphtalazin (III) als hervorragend geeignet. Es ist außerordentlich schwer löslich in Alkohol und hat den Schmelzpunkt 236°.



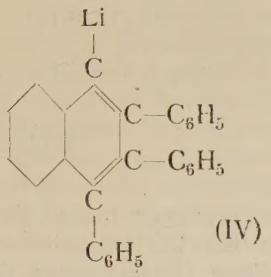
(III)

Das als weiteres Spaltstück gesuchte Benzil konnte nicht ermittelt werden. Ich fand aber Benzoesäure, die unter den angewandten Bedingungen aus dem primär gebildeten Benzil durch weitere Oxydation entstanden war. Die Konstitution des Körpers A steht hiermit als 1,2,3-Triphenylnaphtalin fest.

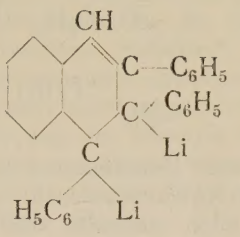
Damit sind auch die Formeln der beiden aufgefundenen Carbonsäuren als 1,2,3-Triphenylnaphtalin 4-carbonsäure (VI) und 1,2,3-Triphenyl 1,2-dihydronaphtalin 1,2-dicarbonsäureanhydrid (VII) festgelegt, deren Begründung von Schlenk und Bergmann schon gegeben wurde[6]). Die Auffindung der Carbonsäuren ist wichtig zur Entscheidung der Frage, ob und wieviel Alkaliatome das Ausgangsprodukt aufgenommen hat. Die bei der Hydrolyse entstehenden Körper erlauben lediglich eine Entscheidung der Frage, ob normale oder dimerisierende Alkaliaddition stattgefunden hat. Sie geben aber keine Auskunft über die Anzahl und die Stellung der ins Molekül eingetretenen Metallatome. Bei der Umsetzung mit CO_2 nun tritt pro Atom Alkalimetall eine Carboxylgruppe im Reaktionsprodukt auf, da sich die Kohlensäure zwischen das Metallatom und den organischen Rest einschiebt. Es sind also in der metallorganischen Suspension, die aus Tolan erhalten wird, 1,2,3-Triphenyl

[6]) A. 463, 74 (1928).

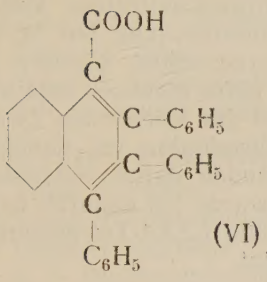
4-Lithium-naphtalin (IV) und 1,2,3-Triphenyl 1,2-dihydro 1,2-di-Lithium-naphtalin (V) als Reaktionsprodukte anzunehmen.



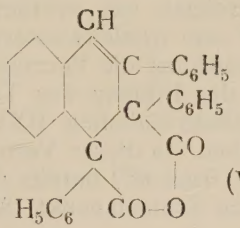
(IV)



(V)

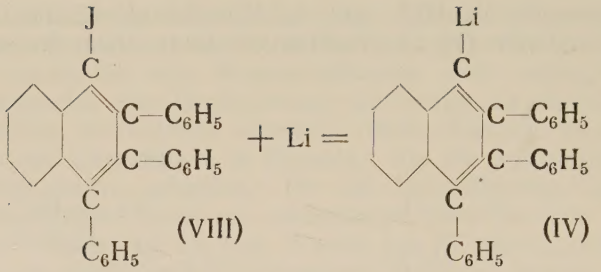


(VI)



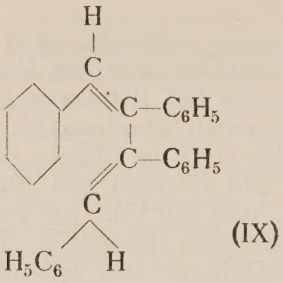
(VII)

Nun wendete ich meine Aufmerksamkeit dem Körper zu, der bei der Umsetzung des metallorganischen Produkts mit Jod erhalten wurde, $C_{28}H_{19}J$ vom Fp. 225° (B). Durch Oxydation mit Chromsäure war dem Körper nicht beizukommen. Es entwickelte sich eine große Menge Jod, die wohl die Bildung definierter Oxydationsprodukte verhinderte. Mit Natrium und Amylalkohol erhielt ich eine Verbindung $C_{28}H_{24}$ vom Fp. 151°, mit Palladium und Wasserstoff ließ sich der Körper nicht reduzieren. Die Beobachtung, daß bei der Einwirkung von Lithium und Hydrolyse mit Alkohol das gleiche Reaktionsprodukt $C_{28}H_{20}$ vom Fp. 192° (E) entstand, wie aus Triphenylnaphtalin, legte die Vermutung nahe, daß es sich lediglich um ein jodsubstituiertes Triphenylnaphtalin handele. Durch Behandlung mit Zink und Kalilauge in Methylalkohol gelang es dann, das Jodatom durch Wasserstoff zu ersetzen und ich erhielt so Triphenylnaphtalin. Der Körper besitzt somit die Formel eines 1,2,3-Triphenyl 4-Jod-naphthalins (VIII). Die Stellung des Jod in 4 ergibt sich eindeutig daraus, daß der Jodkörper beim Behandeln mit Lithium das 1,2,3-Triphenyl 4-Lithium-naphtalin (IV) ergibt. Dem Reduktionsprodukt, das mit Natrium und Amylalkohol erhalten wurde, kommt die Formel des 1,2,3-Triphenyltetrahydronaphtalins zu.



(VIII) (IV)

Trotz vieler Bemühungen gelang es hingegen nicht, die Konstitution des Kohlenwasserstoffs D, der bei 183° schmilzt, aufzuklären, vor allem deshalb, weil bei meinen Umsetzungen niemals nennenswerte Mengen des genannten Körpers auftraten. Mehr Aussicht als die analytische, abbauende Untersuchung bot in diesem Fall der Vergleich mit synthetisch hergestellten Körpern, deren Struktur mit dem Kohlenwasserstoff D hätte identisch sein können. Es bestand zunächst die Vermutung, daß der Körper ein Zwischenprodukt bei der Bildung des Triphenylnaphtalins sei, nämlich das 1,2,3,4-Tetraphenylbutadien (IX), entstanden durch dimerisierende Lithiumaddition. In dieser Vermutung wurde ich dadurch bestärkt, daß das von Orechoff[7]) bereits dargestellte 1,2,3,4-Tetraphenylbutadien denselben Schmelzpunkt 183° besitzt.



(IX)

Die Reduktion des Körpers D erwies aber die Unmöglichkeit dieser Annahme. Von O. Bergmann-Blum[8]) war schon ein Reduktionsprodukt des Körpers D mittels Natrium und Amylalkohol dargestellt worden vom Fp. 182° und der Summenformel $C_{28}H_{24}$, das also 2 Wasserstoffatome mehr enthielt als der untersuchte Körper. Mit Phosphor und Jodwasserstoff wurde nun noch ein zweites dargestellt, das bei 125° schmolz. Die analytische Untersuchung ergab ebenfalls die Summenformel $C_{28}H_{24}$. Es liegt also in Körper D nur eine Doppelbindung vor und außerdem müssen wegen des Vorlie-

[7]) B. 47, 91 (1914).
[8]) A. 463, 81 (1928).

gens zweier Reduktionsprodukte von derselben Summenformel zwei Aethylenkohlenstoffatome angenommen werden, deren Substituenten verschieden sind. Der angegebenen Formulierung $C_{28}H_{22}$ des Körpers D kann also nur ein Dihydronaphtalinderivat oder ein Indenderivat zu Grunde liegen mit einer Doppelbindung. Es wurden nunmehr rein formal alle die Möglichkeiten, die für die Vereinigung von zwei Tolanmolekülen bestehen, diskutiert. Der Kreis der Möglichkeiten ließ sich durch die Annahme erweitern, daß, wie bei der Bildung des Tolans aus Diphenyldichloraethylen auch eine asymmetrisierende, rückläufige Bewegung des Phenyls möglich sei, daß also Tolan als Diphenylvinyliden reagieren könne. Es ergaben sich so folgende Skelette, die durch Wasserstoffatome zu einer Formel $C_{28}H_{22}$ ergänzt werden müssen.

1. Sechsringe (Naphtalinderivate)
   a) Tolan + Tolan
   b) Tolan + Diphenylvinyliden
   c) 2 × Diphenylvinyliden.

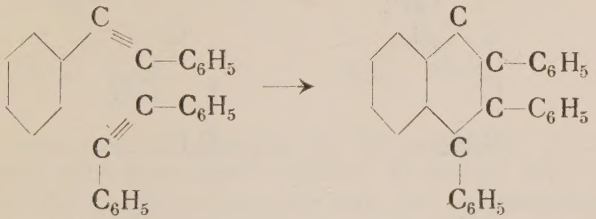
2. Fünfringe (Indenderivate)
   a) Tolan + Tolan
   b) Tolan + Diphenylvinyliden
   c) Diphenylvinyliden + Tolan
   d) 2 × Diphenylvinyliden.

Bei diesen Möglichkeiten ist der erste Bestandteil mit einem Phenyl und zwei C-Atomen am Indenring beteiligt, in den folgenden mit einem Phenyl und einem C-Atom.

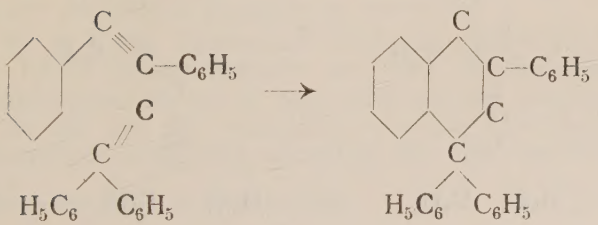
   e) Tolan + Tolan
   f) Tolan + Diphenylvinyliden.

1. Sechsringe:

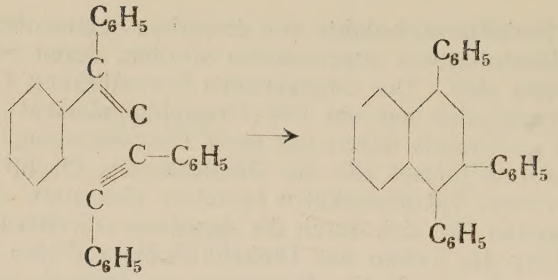
a)



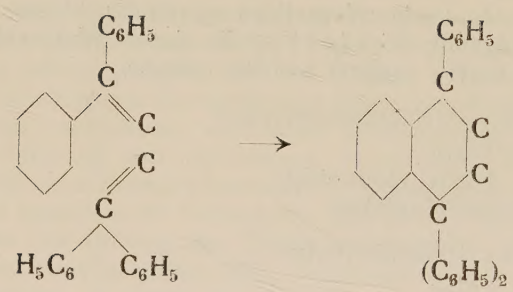
b$_1$)



1b$_2$)

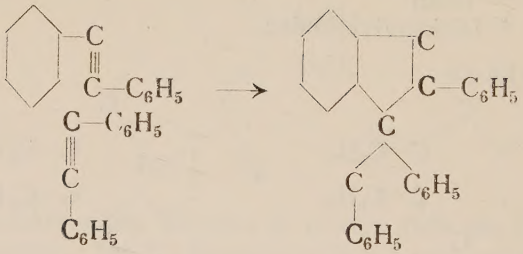


1c)

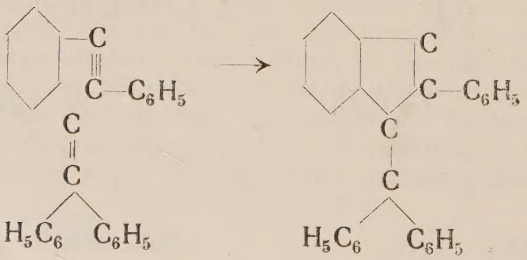


2. Fünfringe:

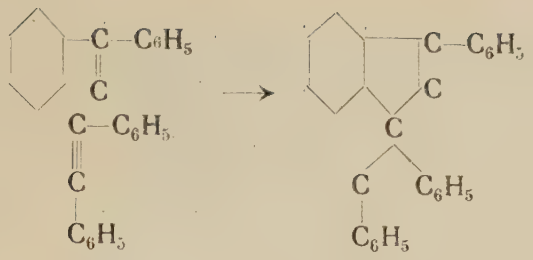
a)



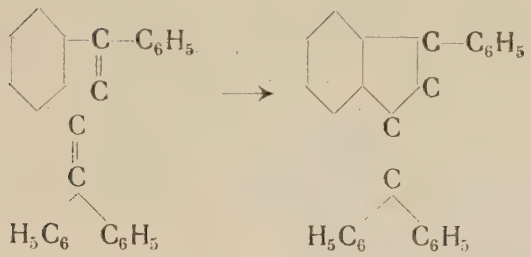
b)



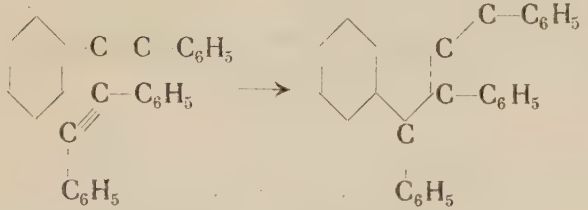
c)



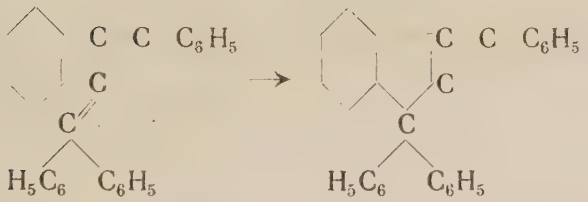
d)



e)



f)



Durch verschiedene Lagerung der Doppelbindung wird die Zahl der Isomerien noch beträchtlich erhöht. Es genügt aber, die Dihydroprodukte zu formulieren, was die Zahl der Möglichkeiten wieder auf die in der Aufstellung angegebene erniedrigt.

Was die in Frage kommenden Sechsringe anbelangt, so sind 1,2,3- und 1,2,4-Triphenylnaphtalin und ihre Tetrahydroprodukte bekannt (Aufstellung 1a und c) und nicht mit den fraglichen Körpern, die bei 182° und 125° schmelzen, identisch. Die beiden 1,2,3-Triphenyltetrahydronaphtaline schmelzen bei 136° und 151° (siehe

[9]) O. Bergmann-Blum, B. 62, 883 (1929).

Seite 6 und 7). Die beiden 1,2,4-Triphenyltetrahydronaphtaline schmelzen bei 127°[9]) und 186—187°[10]). Die anderen Skelette (b_1 und b_2). die zwei Phenyle an einem Kohlenstoffatom tragen, scheiden aus, da sie aus den angegebenen sterischen Gründen nicht die Existenz zweier Tetrahydroprodukte erlauben. Der Sechsring ist also auszuschließen.

Von den Fünfringen sind 1-Phenyl 3-benzhydrylhydrinden (2 d) und 1,2-Diphenyl 3-benzylhydrinden (2 e) bekannt. Sie schmelzen bei 137°[11]) und bei 115°[12]) und sind mit keinem der fraglichen Körper identisch. Von den anderen Möglichkeiten wurden 1-Benzhydryl 2-phenylhydrinden (2 b) und 1,1-Diphenyl 3-benzylhydrinden (2 e) von mir synthetisiert. Sie schmelzen bei 151° und 165° und sind mit den Reaktionsprodukten des Körpers D nicht identisch. Ueber den Verlauf der Synthesen vergleiche den experimentellen Teil. Es verbleiben noch 1,2-Diphenyl 1-benzylhydrinden (2 a) und 1,3-Diphenyl 1-benzylhydrinden, deren Darstellung an experimentellen Schwierigkeiten scheiterte.

So war die Aufklärung des Kohlenstoffs 183° nicht geglückt. Es dürfte aber die prinzipielle Frage geklärt sein mit der Feststellung, daß ein Ringschluß bei der Bildung dieses Körpers stattgefunden hat, und zwar der eines Fünfringes.

Es wurde fernerhin die Lithium- und Natriumeinwirkung auf 1,2,3-Triphenylnaphtalin (A) untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß Triphenylnaphtalin beim Schütteln mit Natrium zwei Atome Natrium addiert zu einer Verbindung, welche, mit Alkohol zersetzt, ein Dihydroderivat des Triphenylnaphtalins ergab. Wurde nämlich dieser Körper vom Fp. 165° mit Palladium und Wasserstoff in propylalkoholischer Lösung behandelt, so wird wieder 1,2,3-Triphenylnaphtalin (A) erhalten. Das Palladium hat also die Verbindung wieder dehydriert, was für ein Dihydronaphtalinderivat nichts Auffälliges an sich hat. Vgl. auch die Einwirkung von Palladium und Wassertoff auf das Dihydroderivat des 1,2,4,5-Tetraphenylbenzols[13]). Ich nehme für den Kohlenwasserstoff F die Formulierung als 1,4-Dihydro 1,2,3-Triphenylnaphtalin an, was ganz im Einklang steht mit dem Verhalten von Natrium gegen aromatische Ringsysteme, z. B. gegen Diphenylbenzol. Das 1,2-Dihydrotriphenylnaphtalin kann nicht vorliegen, da es eine instabile und leicht zu dehydrierende Verbindung ist, wie weiter unten ausgeführt werden wird.

---

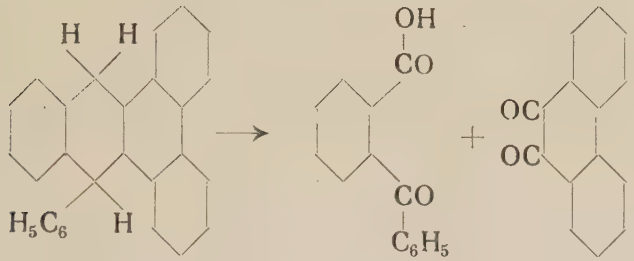
[10]) O. Bergmann-Blum, B. 62, 889 (1929).

[11]) Schlenk und Bergmann, A. 463, 225 (1928).

[12]) Bergmann und Weiss, A. 480, 73 (1928).

[13]) Schlenk und Bergmann, A. 463, 96 (1928).

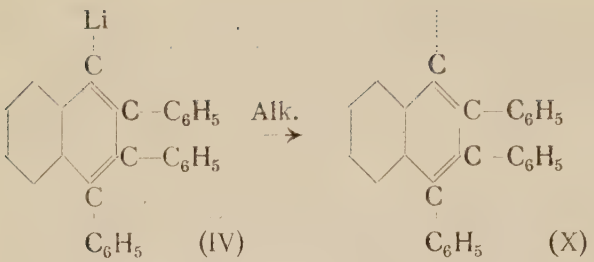
Ueberraschend war das Ergebnis, das die Untersuchung des Kohlenwasserstoffs E zeitigte, der bei 192° schmilzt. Dieser Körper wurde, wie oben schon erwähnt, aus 1,2,3-Triphenylnaphtalin bei der Lithiumeinwirkung und nachfolgender Hydrolyse mit Alkohol erhalten. Die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig ergab nämlich als ein Spaltstück Phenanthrenchinon, das durch Mischprobe und Schwefelsäurereaktion identifiziert wurde, ferner Benzoylbenzoesäure, die in der schon beschriebenen Weite indentifiziert wurde. Da durch diese beiden Spaltstücke die 28 Kohlenstoffatome restlos erfaßt werden, beweisen sie eindeutig die Formulierung als 1,2,3,4-Dibenz 9,10-Dihydro 9-Phenylanthracen (XII).

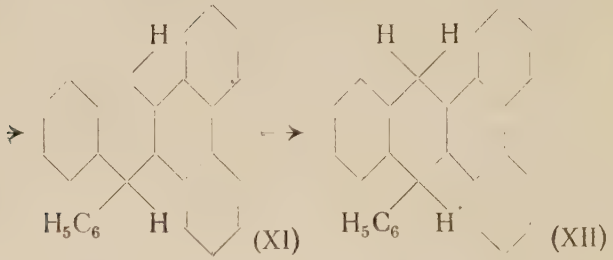


(XII)

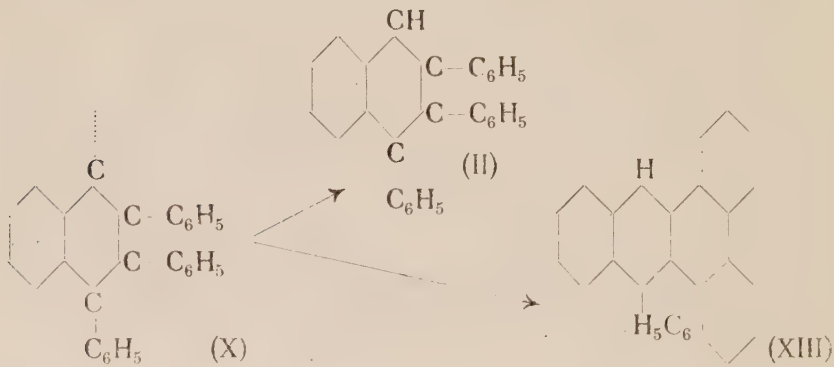
Die alkali-organische Verbindung, bei deren Hydrolyse der Kohlenwasserstoff vom Fp. 192° entsteht, muß ein Monolithiumsubstitutionsprodukt $C_{28}H_{19}$ Li sein, und zwar das 1,2,3-Triphenyl 4-Lithiumnaphtalin (IV), da sie mit CO_2 die schon oben beschriebene 1,2,3-Triphenylnaphtalin 4-Carbonsäure (VI) vom Fp. 258° ergibt. Die Bildung des Phenyldibenzdihydroanthracens (XII) ist so zu erklären, daß sich das Radikal (X), das sich zweifellos bei der Einwirkung von Alkohol auf die alkali-organische Verbindung primär bildet, zu (XI) stabilisiert, und daß erst diese Verbindung den bei der Hydrolyse entstehenden Wasserstoff aufnimmt.

Es ist bereits einleitend betont worden, daß der Körper E auch aus 1,2,3-Triphenyl 4-Jodnaphtalin mit Lithium und darauffolgender Hydrolyse gebildet wird. Diese Tatsache läßt sich in eindeutiger Weise so erklären, daß die Jodverbindung mit Lithium ebenfalls das oben formulierte 1,2,-Triphenyl 4-Lithium-naphtalin bildet. In bester Uebereinstimmung mit dieser Auffassung steht die in jüngster Zeit von W. Schlenk jun. und von K. Ziegler gemachte Beobachtung, daß aromatische Halogenide mit Lithium in Aether direkt lithiumorganische Verbindungen liefern, z. B. $C_6H_5 J + 2 Li = C_6H_5 Li + Li J$.





Die angegebenen Formulierungen gestatten auch, eine Deutung der Reaktion des 1,2,3-Triphenyl 4-Lithium-naphtalins mit Jod und Quecksilber zu geben. Es entstehen nämlich nebeneinander zwei Kohlenwasserstoffe: 1,2,3-Triphenylnaphtalin (A) und der Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{18}$ vom Fp. 227° (C). Das primär gebildete 1,2,3-Triphenylnaphtyl (X) disproportioniert sich in einer für Radikale charakteristischen Weise zu einem um ein Wasserstoffatom reicheren Produkt, dem Triphenylnaphtalin (II) und zu einem um ein Wasserstoffatom ärmeren Kohlenwasserstoff, dem 1,2,3,4-Dibenz 9-phenylanthracen (XIII). Auch der hohe Schmelzpunkt spricht für diese Formulierung des Körpers C. Der endgültige Beweis wurde auf reduktivem Wege erbracht. Zwar gelang es nicht, den Kohlen-



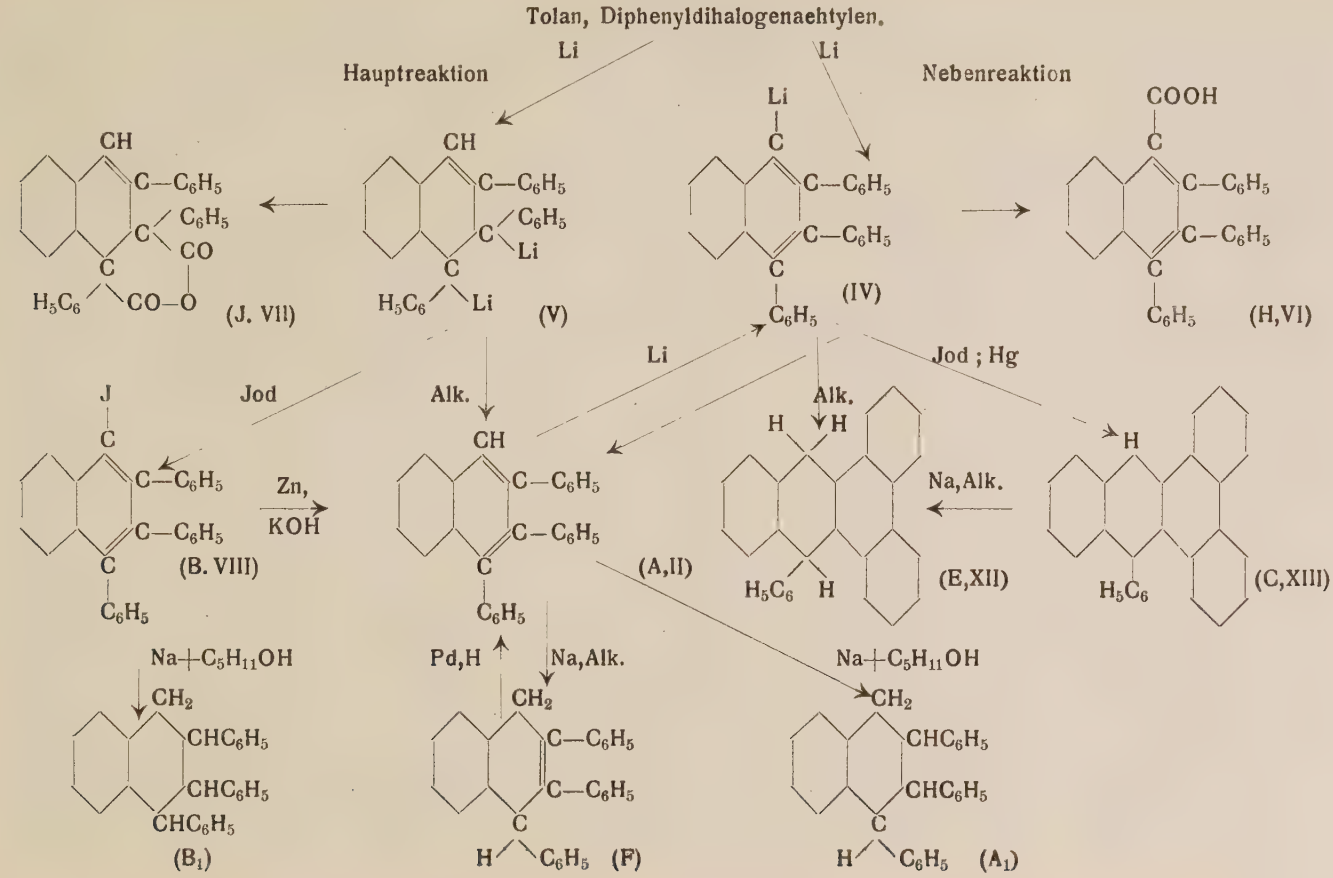
wasserstoff mit Natrium und Amylalkohol zu reduzieren, aber beim Schütteln mit Natrium in Aether und darauffolgender Hydrolyse wurde der Körper E, das 1,2,3,4-Dibenz 9,10-dihydro 9-phenyl-anthracen erhalten.

Die Aufklärung dieser Reaktion gestattet nun noch Näheres über die Vorgänge bei der Einwirkung von Lithium auf Tolan auszusagen. Wie im Vorhergehenden schon erwähnt, entstehen dabei zwei lithiumorganische Produkte, ein Dilithium- und ein Monolithiumkörper (IV und V), und zwar entsteht in normaler Reaktion fast nur die Dilithiumverbindung, wie sich aus dem Verlauf der Umsetzung mit Kohlensäure ergab. Für die Bildung des Triphenylnaphtalins, das stets in sehr guter Ausbeute erhalten wurde, ist also die Dilithiumverbindung verantwortlich zu machen. Das bei der Hydrolyse mit Alkohol primär entstehende Dihydroprodukt dürfte unbeständig sein und unter Dehydrierung in Triphenylnaphtalin übergehen. Da aber auch das 1,2,3-Triphenyl 4-Lithium-naphtalin in der metallorganischen Suspension vorhanden ist — wenn auch nur in sehr untergeordneter Menge — so unterliegt es keinem Zweifel, daß bei dem Hydrolyseversuch auch stets der Körper E vom Fp. 192° gebildet wird, dessen Entstehung aus dem reinen Monolithiumkörper im Vorhergehenden schon erwähnt wurde. Er ließ sich aber in diesen Fällen nie neben Triphenylnaphtalin nachweisen, da er in sehr geringer Menge entsteht und mit Triphenylnaphtalin gleiche Löslichkeitsverhältnisse besitzt und so in der Mutterlauge verschwindet. Es konnte aber bei der Umsetzung mit Quecksilber das charakteristische Anthracenderivat (C) $C_{28}H_{18}$ vom Fp. 227° aufgefunden werden.

Betreffs der Bildung der beiden Lithiumverbindungen nebeneinander kann man vermuten, daß das Dilithiumdihydrotriphenylnaphtalin aus einer primären Lithiumaddition an Tolan entsteht, während die Lithiumsubstitutionsverbindung aus katalytisch gebildetem Triphenylnaphtalin sekundär gebildet wird. Wird nun aus noch unbekannten Gründen ausschließlich oder in überwiegender Menge das Monolithiumprodukt gebildet, so entsteht bei der Hydrolyse mit Alkohol aus Tolan direkt der Kohlenwasserstoff E vom Fp. 192°, dessen Bildung mehrmals beobachtet wurde.

In analoger Weise ist die Dilithiumverbindung auch für die Entstehung des Jodtriphenylnaphtalins verantwortlich zu machen. Mit Jod werden nicht nur die beiden Lithiumatome herausgeholt, sondern es wird auch in Vierstellung substituiert, deren leichte Substituierbarkeit sich auch im Verhalten gegen Lithium bemerkbar macht. Es ergeben sich also folgende Beziehungen zwischen den besprochenen Substanzen, die in analoger Weise wie in Tabelle 1 wiedergegeben seien, nur unter Weglassung des Kohlenwasserstoffs D und seiner Derivate. (Siehe Tab. 2).

Tabelle 2.


Tolan, Diphenyldihalogenaechtylen.
Li
Li
Hauptreaktion
Nebenreaktion
(J. VII)
(V)
(IV)
(H,VI)
Li
Jod
Jod ; Hg
Alk.
Alk.
Zn,
KOH
(B. VIII)
(A,II)
Na,Alk.
(E,XII)
(C,XIII)
Na+C5H11OH
Pd,H
Na,Alk.
Na+C5H11OH
(B1)
(F)
(A1)

Ein Vergleich der beschriebenen Ergebnisse mit früheren Arbeiten, bei denen die Einwirkung von Lithium auf ungesättigte Verbindungen untersucht wurde, erlaubt nun noch Aussagen zu machen, die zur Charakterisierung des Lithiums im allgemeinen dienen können.

Während Natrium durch seine spezifische Additionsfähigkeit an sehr schwache Restvalenzen ausgezeichnet ist, ist Lithium auch imstande, zu reagieren, wo Natrium es nicht tut. Es ist ein weniger spezifisches Reagens. So reagiert Tetraphenylpropylen mit Natrium außerordentlich langsam, während es sich leicht mit Lithium umsetzt[14]). 1,1-Diphenyl 2,2-dimethylaethylen gab mit Natrium überhaupt keine Reaktion, mit Lithium sofort. In gleicher Weise unterscheidet sich Lithium vom Natrium bei der Einwrkung auf Naphtalin und Phenanthren. Diese ausgezeichnete Reaktionsfähigkeit des Lithiums dürfte wohl in einigen Fällen darauf zurückzuführen sein, daß Lithium zu substituieren vermag, wo Natrium es nicht kann. So ist bekannt, daß die Methingruppe, die zwei Phenyle und ein Aryl trägt, befähigt ist, Wasserstoff gegen Lithium auszutauschen. Bei der Einwirkung von Lithium auf Triphenylnaphtalin haben wir sogar einen Fall, wo ein Wasserstoffatom substituiert wird, das nicht diesen Charakter trägt.

Ein nach bisheriger Erfahrung dem Lithium eigene Reaktion ist die Fähigkeit, Ringschlüsse herbeizuführen. Den bisher aufgefundenen Beispielen, Kondensation des 1,1,3,3-Tetraphenylpropylens zum 1,2,3-Triphenylhydrinden[15] und des 2,2,4,4-Tetraphenylbutens (3) zu 1,2,3-Triphenyl 3-methylhydrinden[16]) schließt sich die hier beschriebene Bildung von Naphtalin- und Anthracenderivaten ohne weiteres an. Nicht sicher entschieden werden kann allerdings die Frage, ob primär Lithiumaddition oder Substitution und sekundär Ringschluß erfolgt, oder ob Lithium, was man auch vermuten kann, zuerst katalytisch das neue Ringsystem bildet und erst in nachträglicher Reaktion auf das entstandene Gebilde einwirkt.

---

[14]) Schlenk und Bergmann, A. 463, 51 (1928).
[15]) Schlenk und Bergmann, A. 463, 51 (1928).
[16]) Bergmann und Weiss, A. 480, 59 (1930).

Experimenteller Teil.

Darstellung der Ausgangsmaterialien.

Tolan wurde nach Schlenk und Bergmann[1]) durch Oxydation von Benzildihydrazon mit Quecksilberoxyd gewonnen.

Die Darstellung von 1,1-Diphenyl *2,2*-dichloraethylen erfolgte in Anlehnung an eine Angabe von Baeyer[2]).

A. 1,1-Diphenyl *2,2,2*-trichloraethan: 160 g Benzol und 130 g Chloral werden mit 300 ccm konz. Schwefelsäure in einer Flasche geschüttelt. Es tritt Erwärmung ein, weshalb durch fließendes Wasser dauernd gekühlt werden muß. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein dicker Brei aus. Er wird in Eiswasser gegossen und der Niederschlag zuerst mit kaltem, dann warmem Wasser gewaschen. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man das 1,1-Diphenyl *2,2,2*-trichloraethan in Nadeln vom Fp. 64°. Ausbeute: 140 g.

B. 1,1-Diphenyl *2,2*-dichloraethylen: 137 g Diphenyltrichloraethan werden in der hinreichenden Menge heißem Methylalkohol gelöst und mit 70 g Aetzkali drei Stunden gekocht. Dann wird die Lösung vom ungelösten anorganischen Salze abfiltriert und eingedampft. Der Rückstand wird aus Alkohol umkristallisiert. Große flache Prismen, die bei 80° schmelzen. Ausbeute: 90 g.

1,1-Diphenyl *2,2*-dibromaethylen wird in gleicher Weise dargestellt. Die Mischung von 94 g Bromal und 53 g Benzol mit 200 ccm konz. Schwefelsäure wird drei Tage stehen gelassen, da die Reaktion erst allmählich erfolgt. Der entstandene Brei wird in Wasser gegossen und dann mit kaltem, dann warmen Wasser gewaschen. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wird das 1,1-Diphenyl *2,2,2*-tribromaethan rein erhalten. Es schmilzt bei 89°. Ausbeute: 100 g.

100 g Diphenyltribromaethan werden in der hinreichenden Menge Methylalkohol gelöst und nach Zugabe von 18 g Aetzkali drei Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich beim Abkühlen 1,1-Diphenyl *2,2*-dibromaethylen in kleinen, glänzenden Nadeln aus, vom Fp. 84°. Ausbeute: 35 g.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen beschäftigte ich mich auch mit dem β-1,1-Dinaphtyl *2,2*-dichloraethylen, für das bereits

[1]) A. 463, 76 (1928).
[2]) B. 5, 1098 (1872).

eine Vorschrift von Julian Grabowski[3]) vorliegt, die etwas abgeändert benutzt wurde. Da die Einwirkung von Alkalimetallen nicht zu definierten Produkten führte — offenbar weil der Naphtalinkern selbst nicht unangegriffen bleibt — sei hier nur die von mir für die Darstellung des β-Naphtyldichloraethylens angewandte Vorschrift angegeben.

A. 1,1-Dinaphtyl *2,2,2*-trichloraethan: die Mischung von 85 g Naphtalin und 50 g Chloral wird mit 150 ccm konz. Schwefelsäure geschüttelt. Die Reaktion beginnt nach kurzer Zeit unter Erwärmung. Die entstandene zähe Reaktionsmasse wird in Eiswasser gegossen und mit kaltem, dann warmem Wasser gewaschen. Das Rohprodukt kann sofort zur Weiterverarbeitung benutzt werden. Ausbeute: 90 g. Die Salzsäureabspaltung mit alkoholischer Kalilauge ließ sich nicht durchführen, da die Substanz in Alkohol unlöslich ist. Schließlich gelang die Abspaltung nach einer Angabe von Ruggli[4]) durch Kochen mit einer Lösung von Aetzkali in Pyridin. Es wurde nach folgender Vorschrift verfahren:

B. 1,1-Dinaphtyl *2,2*-dichloraethylen: 90 g Dinaphtyltrichloraethan werden in der hinreichenden Menge Pyridin gelöst und mit 17 g Aetzkali drei Stunden gekocht. Dann wird das Ganze auf Eis und Schwefelsäure gegossen. Die Substanz erstarrt und wird nach dem Trocknen auf Ton aus Acetessigester umkristallisiert. Es liegt das β-1,1-Dinaphtyl *2,2*-dichloraethylen in gelben Prismen vom Fp. 217° vor.

Analyse:

$C_{22}H_{14}Cl_2$ 0,18 g Substanz 0,4982 g CO_2 0,0617 g H_2O
Ber.: C 75,6% H 4,0%
Gef.: C 75,4% H 3,8%

Einwirkung von Lithium auf Tolan.

10 g Tolan wurden in einer Schlenkröhre in Aether gelöst und 2 g Lithium-Schnitzel zugegeben[5]). Die Röhre wurde dann unter Stickstoff zugeschmolzen und auf die Schüttelmaschine gebracht. Die Reaktion setzte nach einigen Stunden ein und führte zu einem dunkelbraunen metallorganischen Produkt, das sich aus der aetherischen Lösung zum Teil in fester Form ausschied. Die Reaktion dauerte acht Tage.

1. Umsetzung mit Alkohol. Die metallorganische Suspension wurde unmittelbar mit Alkohol zersetzt. Ein Ab-

[3]) B. 11, 298 (1878).
[4]) Helv. Chem. 9, 69 (1926).
[5]) Ueber die Handhabung des Lithiums siehe Schlenk und Bergmann, A. 463, 77 (1928).

dekantieren vom unverbrauchten Lithium erwies sich bei Eiskochsalzkühlung und vorsichtigem, tropfenweisem Zugeben des Alkohols nicht als nötig. Auch ist es ratsam, das Abdekantieren zu unterlassen, da es zu großen Substanzverlusten führt. Die farblos gewordene aetherische Flüssigkeit wurde vom Lithium durch eine Nutsche ohne Filter abfiltriert, mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers hinterblieb eine Kristallmasse, die aus Benzin umkristallisiert wurde. In den glänzenden Nadeln lag 1,2,3-Triphenylnaphtalin (A, II) vom Fp. 151° vor[6]).

2. Umsetzung mit Kohlensäure. In die metallorganische Suspension wurde Kohlendioxyd bis zur Entfärbung eingeleitet. Die Masse wurde durch eine Nutsche ohne Filter vom überschüssigen Lithium abfiltriert und in Wasser eingegossen, wobei Lösung erfolgte. Beim Ansäuern der wässrigen Lösung entstand eine Fällung, die auf Ton getrocknet wurde. Sie löste sich in Benzol bis auf einen kleinen Rückstand auf, der aus Eisessig umkristallisiert wurde und dann bei 258° unter Zersetzung schmolz. Es wurde so die 1,2,3-Triphenylnaphtalin 4-carbonsäure (H, VI) in gelben Prismen erhalten[7]). Ausbeute: 5%.

Die eingedampfte Benzollösung hinterließ einen Rückstand, der mit Eisessig angerieben wurde. Durch Umkristallisieren aus Eisessig wurde in Form rechteckiger Tafeln 1,2,3-Triphenyl 1,2-dihydro 1,2-dicarbonsäureanhydrid vom Fp. 270° erhalten[8]). Ausbeute: 70% der Theorie. (J, VII.)

3. Umsetzung mit Jod. Die metallorganische Suspension wurde unter Eis-Kochsalzkühlung mit Jod zersetzt. Von den Lithiumresten wurde durch eine Nutsche ohne Filter abfiltriert. Zur Entfernung des überschüssigen Jods wurde die aetherische Lösung mit Natriumthiosulfat geschüttelt, dann wurde mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure gewaschen. Der mit Natriumsulfat getrocknete Aether hinterließ beim Abdampfen ein Oel, das mit Essigester angerieben wurde. Aus Essigester schieden sich gelbe Prismen vom Fp. 225° aus. Es lag das 1,2,3-Triphenyl 4-Jod-naphtalin vor. (B, VIII.)

Analyse:

$C_{28}H_{19}J$ 4,97 mg Subst. 12,755 mg CO_2 1,75 mg H_2O
0,2930 mg Subst. 0,75 mg Jod.
0,210 mg Subst. 2,7 mg Campher Smp.-Erniedrigung = 7°
Ber.: C 69,7% H 3,9% J 26,4% M 482
Gef.: C 69,9% H 4,0% J 25,8% M 445

[6]) Schlenk und Bergmann, A. 463, 77 (1928).
[7]) Analyse siehe Schlenk und Bergmann, A. 463, 79 (1928).
[8]) Analyse siehe Schlenk und Bergmann, A. 463, 79 (1928).

4. Umsetzung mit Quecksilber. Es wurde die metallorganische Verbindung vom Lithium abdekantiert und drei Tage mit Quecksilber geschüttelt. Da keine merkliche Entfärbung eintrat, wurde die nicht zersetzte metallorganische Verbindung mit CO_2 zerstört und die Masse in Wasser eingegossen. Dabei löste sich das Lithiumsalz der 1,2,3-Triphenylnaphtalin 1,2-dihydro 1,2-dicarbonsäure (J, VII) vom Fp. 270° in Wasser. Aus der aetherischen Lösung konnte als neutrales Produkt neben Spuren von 1,2,3-Triphenylnaphtalin ein Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{18}$ vom Fp. 227° erhalten werden, der sich als identisch mit dem weiter unten beschriebenen 1,2,3,4-Dibenz 9-phenylanthracen (C, XIII) erwies.

Einwirkung von Lithium auf Triphenylnaphtalin.

Die Reaktion setzte nach einigen Stunden ein und führte zu einer dunkelbraunen, gleichfalls in Aether schwer löslichen Verbindung. Die Umsetzung dauerte acht Tage.

1. Umsetzung mit Alkohol. Diese wurde in der oben schon beschriebenen Weise ausgeführt. Der Aetherrückstand wurde mit Eisessig angerieben und aus Propylalkohol umkristallisiert. In den glänzenden Nadeln lag das 1,2,3,4-Dibenz 9,10-dihydro 9-phenylanthracen (E, XII) vom Fp. 192° vor[9]).

2. Umsetzung mit Jod oder Quecksilber. a) Die Umsetzung mit Jod erfolgte gleichfalls wie oben ausgeführt. Der Aetherrückstand wurde mit Benzin ausgekocht. Dabei löste sich 1,2,3-Triphenylnaphtalin. Dieses fiel beim Erkalten aus der benzolischen Lösung aus und wurde durch Mischprobe identifiziert. Der in Benzin ungelöste Anteil wurde aus Propylalkohol umkristallisiert und ergab weiße, glänzende Nadeln vom Fp. 227°. Es war so das 1,2,3,4-Dibenz 9-phenylanthracen erhalten worden (C, XIII).

Analyse:

$C_{28}H_{18}$	4,565 mg Subst.	15,80 mg CO_2	2,19 mg H_2O	
0,247;	0,182;	0,112 mg Subst.	D = 10,8°;	12,6° 8,8°
2,840;	1,600;	1,690 mg Campher		
Ber.: C 94,9%	H 5,1%	M 354		
Gef.: C 94,9%	H 5,4%	M 322; 361; 324.		

B. Beim Schütteln der metallorganischen Verbindung mit Quecksilber verschwand die braune Färbung schon nach einigen Stunden. Die Aufarbeitung des Aetherrückstandes erfolgte in der

[9]) Analyse siehe Schlenk und Bergmann, A. 463, 78 (1928).

gleichen Weise wie beim letzten Versuch (Umsetzung mit Jod) und führte ebenfalls zu 1,2,3-Triphenylnaphtalin (A, II) und 1,2,3,4-Dibenz 9-phenylanthracen (C, XIII). Die Ausbeute an 1,2,3,4-Dibenz 9-phenylanthracen war bei diesen beiden mehreremals wiederholten Versuchen sehr unregelmäßig und betrug im Maximum 30% der Theorie, während die Triphenylnaphtalinausbeute zwischen 40—60% schwankte.

3. Umsetzung mit Kohlensäure. Die Umsetzung und Aufarbeitung wurde wie oben ausgeführt. Das aus der wässrigen Lösung des Lithiumsalzes durch Fällen mit Säure erhaltene Rohprodukt wurde auf Ton getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. Schmelzpunkt und Mischprobe zeigten das Vorliegen von 1,2,3-Triphenylnaphtalin 4-carbonsäure (H, VI) an. Ausbeute: 50% der Th.

Einwirkung von Lithium auf 1,2,3,4-Dibenz 9,10-dihydro 9-phenylanthracen (E, XII).

Das Reaktionsbild war das gleiche wie bei Triphenylnaphtalin. Nach drei Stunden setzte die Reaktion ein, die zu einer dunkelbraunen alkali-organischen Suspension führte. Der im Gang der üblichen Aufarbeitung erhaltene Aetherrückstand wurde mit Benzin und Methylalkohol angerieben und aus Propylalkohol umkristallisiert. Prismen vom Fp. 182° Mischproben mit den von Ottilie Blum dargestellten Kohlenwasserstoffen $C_{28}H_{22}$ vom Fp. 183° (D) und $C_{28}H_{24}$ vom Fp. 182° (D_1) ergaben starke Depression. Infolge Materialmangels konnte die Substanz nicht weiter untersucht werden.

Einwirkung von Lithium auf 1,2,3-Triphenyl 4-jodnaphtalin (B,VIII).

Die Reaktion begann sofort unter Bildung einer dunkelbraunen Suspension. Die Aufarbeitung mit Alkohol erfolgte in der üblichen Weise. Das aus dem Aether erhaltene Oel wurde mit Eisessig angerieben und schmolz nach dem Umkristallisieren aus Propylalkohol bei 192°. Durch Mischprobe wurde die Substanz als 1,2,3,4-Dibenz 9,10-dihydro 9-phenylanthracen (E, XII) erwiesen.

Einwirkung von Natrium auf Triphenylnaphtalin (A, II).

Die Reaktion begann nach einigen Stunden und ergab ein dunkelbraunes Reaktionsprodukt.

Die Umsetzung mit Alkohol erfolgte in der üblichen Weise. Der Aetherrückstand wurde mit Essigester angerieben und aus Benzin umkristallisiert. Es wurde 1,4-Dihydro 1,2,3-triphenylnaphtalin in Form von weichen Nadeln erhalten, die bei 165° schmolzen. (F)

Analyse:

$C_{28}H_{22}$ 4,632 mg Subst. 15,945 mg CO_2 2,57 mg H_2O
0,268 mg Subst.; 0,179 mg Subst.; 2,36 mg Campher
1,92 mg „ D = 8,0°
Ber.: C 93,9% H 6,1% M 338
Gef.: 93,9% H 6,2% M 329; 330

Einwirkung von Natrium auf 1,2,3,4-Dibenz 9-phenylanthracen (C, XIII).

Die Reaktion begann sofort und ergab eine dunkelrote metallorganische Lösung. Die Aufarbeitung in der üblichen Weise führte zu einem Aetherrückstand, der aus Propylalkohol umkristallisiert bei 192° schmolz. Durch Mischprobe wurde die Substanz als 1,2,3,4-Dibenz 9,10-dihydro 9-phenylanthracen (E, XII) identifiziert.

Oxydation des Triphenylnaphtalins (A, II).

2 g 1,2,3-Triphenylnaphtalin wurden in 20 ccm heißem Eisessig gelöst und 3,5 g Chromsäure, in der hinreichenden Menge Wasser, gelöst, allmählich zugegeben. Es trat lebhafte Reaktion ein. Dann wurde noch zwei Stunden gekocht und über Nacht stehen gelassen. Die grüne Lösung wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert, die Aetherlösung mit Soda ausgezogen. Im Aether hinterblieben keine neutralen Produkte. Beim Ansäuern des alkalischen Auszuges schied sich 1 g Benzoylbenzoesäure aus. Die rohe Säure wurde auf Ton getrocknet, in Propylalkohol gelöst und mit 1 g Hydrazinhydrat zwei Stunden gekocht. Nach dem Erkalten schieden sich kleine, verfilzte Nädelchen vom Fp. 236° aus, die durch Mischprobe als Phenylphtalazin (III) erkannt wurden. Ausbeute: 0,4 g. Das wässrige Filtrat der Benzoylbenzoesäure wurde alkalisch gemacht und eingedampft. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und neuerlichem Erwärmen auf dem Wasserbade sublimierte Benzoesäure ab, die durch Mischprobe identifiziert wurde.

Reduktion des Triphenylnaphtalins.

2 g 1,2,3-Triphenylnaphtalin wurden in 20 ccm Amylalkohol gelöst und in die siedende Lösung allmählich 2 g Natrium gegeben. Dann wurde in mit Essigsäure angesäuertes Wasser gegossen und

über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde der Amylalkohol mit Wasserdampf entfernt und der ölige Rückstand ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers verblieb eine feste Masse, die aus Propylalkohol umkristallisiert wurde, und dann bei 136—137° schmolz. Ausbeute: 0,3 g. Es lag das 1,2,3,4-Tetrahydro 1,2,3-triphenylnaphtalin vor (A_1).

Analyse:

$C_{28}H_{24}$ 4,614 mg Subst. 15,750 CO_2 2,80 H_2O
Ber.: C 93,3% H 6,7%
Gef.: C 93,1% H 6,8%

Oxydation des 1,2,3,4-Dibenz 9,10-dihydro 9-phenylanthracens (E, XII).

2 g Substanz wurden in gleicher Weise, wie beim Triphenylnaphtalin angegeben, mit Chromsäure oxydiert. Der Aether hinterließ einen neutralen roten Körper (0,4 g), der aus Propylalkohol umkristallisiert wurde. Es wurden so rote, verfilzte Nadeln erhalten, die durch Mischprobe als Phenanthrenchinon ermittelt wurden. Fp. 206°.

Der Sodaauszug schied beim Ansäuern 0,3g Benzoylbenzoesäure aus, die mit Hydrazinhydrat in Propylalkohol umgesetzt wurde. Das so erhaltene Phenylphtalazin (III) vom Fp. 236° wurde durch Mischprobe identifiziert.

Hydrierungsversuch des 1,2,3,4-Dibenz 9-phenyl 9,10-dihydroanthracens (E, XII) mit Palladium.

1 g Substanz wurde in der hinreichenden Menge Propylalkohol gelöst und 1 g Palladium-Bariumsulfat zugegeben. Dann wurde zwei Stunden im Wasserstoffstrom erhitzt und abfiltriert. Beim Erkalten kristallisierte aus der Lösung wieder das Ausgangsprodukt in einer Menge von 0,5 g aus, das durch Mischprobe indentifiziert wurde.

Dehydrierung des 1,4-Dihydro 1,2,3-triphenylnaphtalins (F).

2 g Dihydrotriphenylnaphtalin wurden in der gleichen Weise, wie beim vorhergehenden Versuch ausgeführt, mit Palladium-Bariumsulfat und Wasserstoff behandelt. Aus dem Propylalkohol kristallisierte Triphenylnaphtalin, das durch Analyse und Mischprobe identifiziert wurde.

Analyse:

$C_{28}H_{20}$ 9,809 mg Subst. 16,56 mg CO_2 2,42 mg H_2O
Ber.: C 94,4% H 5,6%
Gef.: C 94,0% H 5,6%

Reduktion des 1,2,3-Triphenyl 4-jodnaphtalins mit Natrium und Amylalkohol (B, VIII).

2 g Jodtriphenylnaphtalin wurden in analoger Weise, wie beim Triphenylnaphtalin beschrieben, mit Natrium und Amylalkohol reduziert. Das nach dem Entfernen des Amylalkohols erhaltene ölige Produkt wurde mit Essigester angerieben und aus Propylalkohol umkristallisiert. Ausbeute: 1,5 g. Es lag 1,2,3,4-Tetrahydro 1,2,3-triphenylnaphtalin vom Fp. 151° vor. Mischprobe mit Triphenylnaphtalin ergab starke Depression (B_1).

Analyse:

$C_{28}H_{24}$ 5,050 mg Subst. 17,120 mg CO_2 3,00 mg H_2O
0,180; 0,236 mg Subst. 1,830; 2,220 mg Campher D = 12,5°; 12,6°
Ber.: C 93,3% H 6,7% M 360
Gef.: C 92,5% H 6,7% M 315; 338.

Ueberführung des 1,2,3-Triphenyl 4-jodnaphtalins (B, VIII) in Triphenylnaphtalin.

2,5 g Jodkörper wurden mit 12 g Zink und 15 ccm 25%igem methylalkoholischen Kali fünf Stunden gekocht. Das Ganze wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Das aus dem Aether erhaltene Rohprodukt wurde aus Benzin umkristallisiert und durch Schmelzpunkt (151°) und Mischprobe als Triphenylnaphtalin erwiesen. Ausbeute: 1,5 g.

Oxydation des 1,2,3-Triphenyl 4-jodnaphtalins (B, VIII).

2 g der Substanz wurden in 20 ccm heißem Eisessig gelöst und 3,5 g Chromsäure zugegeben. Es entwickelten sich Joddämpfe. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben. Der Aether hinterließ keine neutralen Produkte. Beim Ansäuern des Sodaauszugs schied sich ein Rohprodukt aus (1,1 g), das nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte.

Reduktion des 1,2,3,4-Dibenz 9-phenylanthracens (C, XIII) mit Natrium und Amylalkohol.

0,5 g Substanz wurden in 20 ccm Propylalkohol gelöst und nach Zugabe von 0,5 g Palladium-Bariumsulfat drei Stunden im Wasserstoffstrom gekocht. Aus der filtrierten Lösung schied sich beim Abkühlen 0,3 g Ausgangsmaterial wieder aus, das durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde.

Reduktion des Kohlenwasserstoffs $C_{28}H_{22}$ vom Fp. 183° (D) mit Phosphor und Jodwasserstoff.

1 g Substanz wurde mit 2 g Phosphor und 10 ccm Jodwasserstoff in 25 ccm Eisessig drei Stunden gekocht. Das Ganze wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Aus dem Aether hinterblieb ein Oel, das in einem Gemisch von Aceton und Methylalkohol aufgenommen wurde. Nach einigen Tagen schieden sich Kristalle ab, die aus Propylalkohol umkristallisiert wurden. Lange Nadeln vom Fp. 125°. Es lag ein Dihydroprodukt vor.

Analyse:

$C_{28}H_{24}$ 4,588 mg Subst. 15,660 mg CO_2 2,65 mg H_2O
0,264; 0,145 mg Subst. 2,150; 1,365 mg Campher D = 15.13°
Ber.: C 93,3% H 6,7% M 360
Gef.: C 93,1% H 6,6% M 327; 326

Synthese des 1,1-Diphenyl 3-benzylhydrindens (2 e).

Das notwendige 1,1-Diphenylhydrindon wurde aus Triphenylpropionsäure nach Bergmann und Weiss[10]) dargestellt. 125 g Triphenylcarbinol und 100 g Malonsäure lieferten 60 g Triphenylpropionsäurechlorid. Aus 30 g des letzteren konnten 20 g 1,1-Diphenylhydrindon dargestellt werden.

8 g Diphenylhydrindon wurden mit 1 g Magnesium und 4 g Benzylchlorid in der üblichen Weise grignardiert. Das aus dem Aether erhaltene Oel war nicht zum Kristallisieren zu bringen. Es wurde deshalb mit 5 g Phosphor und 25 ccm Jodwasserstoff in 50 ccm Eisessig drei Stunden gekocht. Dann wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Der Aetherrückstand wurde mit Methylalkohol angerieben und aus Propylalkohol umkristallisiert. In den glänzenden Blättchen lag das gesuchte 1,1-Diphenyl 3-benzylhydrinden vom Fp. 111° vor.

[10]) A. 480, 57 (1930).

Analyse:

$C_{28}H_{24}$ 4,689 mg Subst. 16,040 CO_2 2,86 mg H_2O
Ber.: C 93,3% H 6,7%
Gef.: C 93,3% H 6,8%

Synthese des 2-Phenyl 1-benzhydrylhydrindens (2 b)

Aus 80 g Hydrozimmtsäurechlorid wurden nach einer Vorschrift von Thiele[11]) 47 g α-Hydrindon erhalten.

43 g Hydrindon wurden nach einer Vorschrift von Auwers[12]), die von Ottilie Blum-Bergmann modifiziert wurde, zu α-Phenylinden umgesetzt. Nach der von Braun[13]) gegebenen Vorschrift wurde das α-Phenylinden in β-Phenylinden umgelagert. Aus 40 g Ausgangsmaterial wurden 10 g β-Phenylinden erhalten.

Der Versuch, das β-Phenylinden mit Benzophenon mittels Natriumaethylat zu kondensieren[14]), scheiterte. Es wurde quantitativ β-Phenylinden zurückerhalten. Offenbar verhinderte die benachbarte Phenylgruppe die Reaktion. Es wurde deshalb nach einer Angabe von Schlenk und Bergmann[15]) 1-Lithium 2-phenylinden dargestellt und dieses mit Diphenylbrommethan umgesetzt.

In eine Lösung von 1 g Lithiumaethyl[16]) in 30 ccm Benzol wurden 5 g β-Phenylinden in 30 ccm Benzol gegeben und die Schlenk-Röhre unter Stickstoff mit Quecksilberverschluß am seitlichen Ansatz drei Tage bei 70° stehen gelassen. Nach Zugabe von 6,5 g Diphenylbrommethan wurde dann die Röhre zugeschmolzen und einen Tag auf der Maschine geschüttelt. Die benzolische Lösung wurde hierauf mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Sie hinterließ ein Oel, das beim Stehen über Nacht erstarrte. Durch Umkristallisieren aus Propylalkohol wurden prismatische Tafeln vom Fp. 175° erhalten. Es lag das 1-Benzhydryl 2-phenylinden (2, b) vor.

Analyse:

$C_{28}H_{22}$ 4,608 mg Subst. 15,810 mg CO_2 2,6 mg H_2O
Ber.: C 93,9% H 6,1%
Gef.: C 93,6% H 6,3%

---

[11]) A. 376, 271 (1910).
[12]) B. 50, 1659 (1917).
[13]) B. 62, 1062 (1929).
[14]) B. 57, 847 (1924).
[15]) Schlenk und Bergmann, A. 463, 192 (1928).
[16]) Schlenk und Holtz, B. 50, 262 (1917).

Reduktion zu 1-Benzhydryl 2-phenylhydrinden.

2 g Substanz werden in 30 ccm Amylalkohol gelöst und in die siedende Lösung allmählich 2 g Natrium gegeben. Dann wurde die Lösung in essigsaures Wasser gegossen und am nächsten Tage der Amylalkohol mit Wasserdampf entfernt. Der ölige Rückstand wurde ausgeäthert. Aus dem Aether verblieb ein Oel, das nach mehrtägigem Stehen mit Essigester kristallisierte. Aus Propylalkohol wurde das 1-Benzyl 2-phenylhydrinden in farblosen Prismen vom Fp. 151° erhalten.

Analyse:

$C_{28}H_{24}$ 4,752 mg Subst. 16,125 CO_2 2,88 H_2O
Ber.: C 93,3% H 6,7%
Gef.: C 92,98% H 6,81%

Die Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Hofrat Professor Dr. W. Schlenk ausgeführt. Ich bin meinem verehrten Lehrer für das große Interesse und die gewährte Unterstützung zu tiefem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Als Sohn des jetzigen Bezirksarztes Dr. Zwecker in Alzenau wurde ich am 11. 11. 06 in Waldfischbach (Pfalz) geboren. Ich besuchte die Gymnasien in Donauwörth, Pirmasens und Aschaffenburg. Mit dem Reifezeugnis vom Jahre 1925 studierte ich dann an den Universitäten Würzburg, München und Berlin. In Berlin erwarb ich im November 1930 das zweite Verbandsexamen und führte dann unter Leitung des Herrn Hofrat Dr. W. Schlenk die vorliegende Dissertationsarbeit aus.